مهندسی متالورژی و مواد، ۳۵، ۱، ۱۴۰۲. (۶۴-۵۱)



مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



بررسی عملکرد لایه دوتایی WN/W با ساختار نامنظم به‌عنوان لایه مانع نفوذ Cu در Si*

مقاله پژوهشی

سمیه عسگری[۱]   امیر هوشنگ رمضانی[۲]

DOI: 10.22067/jmme.2024.79637.1085

چکیده *لایه تنگستن/ نیترید تنگستن با ساختار نامنظم به روش تبخیرگرمایی روی زیرلایه اکسید سیلیکون/ سیلیکون انباشت شد. بررسی پایداری گرمایی این لایه دوتایی در دماهای مختلف از طریق پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراب چهار نقطه‌ای انجام شد. بر اساس نتایج پراش اشعه ایکس، تشکیل فاز سیلیسید مس در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، نشان دهنده نفوذ مس از درون لایه تنگستن/ نیترید تنگستن است. تشکیل فاز عایق سیلیسید مس، افزایش ناگهانی مقاومت الکتریکی (۲۱۲ اهم / سانتیمترمربع) را در پی داشت که نشان دهنده مختل شدن کارایی لایه مانع نفوذ تنگستن/ نیترید تنگستن می باشد. نفوذ مس در سیلیکون، اغلب از طریق مرزدانه های ناخواسته ای است که در مراحل گرمادهی لایه تنگستن/ نیترید تنگستن با تغییر ساختار لایه مانع نفوذ از فاز نامنظم به بس بلوری رخ داده است و در نتایج پراش اشعه ایکس به خوبی نشان داده شده است. در دماهای بالا، تصویر میکروسکوپ الکترونی، شکستگی، ترک و پوسته شدن سطح لایه مس را نشان داده است که به دلیل ایجاد استرس گرمایی در بین سطوح مانع نفوذ/ مس و یا حجم لایه ها بوجود می آید.*

واژه‌های کلیدی لایه مانع نفوذ، نفوذ از طریق مرزدانه، سیلیسید مس، WN/W

Investigating the Performance of Amorphous W/WN Bilayer as a Cu Diffusion Barrier in Si

Somayeh Asgary   Amir Hoshang Ramezani

Abstract *Tungsten/tungsten nitride bilayer with amorphous structure was deposited on the silicon / silicon oxide substrate by high vacuum thermal evaporation method. To investigate the thermal stability of this bilayer as a diffusion barrier layer, the Cu/W /WN/SiO_2/Si multilayer was heated at different temperatures and the results were analyzed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and four-point probe (FPP) methods. According to the XRD results, formation of the cupper silicide at 800° C indicates diffusion of copper from the W/WN bilayer in the Si. The formation of a Cu_3Si with insulation phase leads to a sudden increase in electrical resistance (212 Ω /cm^2) and will disrupt the performance of the W/WN barrier layer as a diffusion barrier. The diffusion of copper into silicon is often through undesirable grain boundaries that occur during the heating treatment of the W/ WN bilayer by changing its phase from amorphous to polycrystalline and shown in X-ray diffraction results. At high temperatures, the electron microscope image has shown fracture, cracking and flaking of the surface of the copper layer, which is caused by thermal stress between the penetration barrier/copper surfaces or the volume of the layers.*

Keywords Diffusion barrier layer, Grain boundary diffusion, Cu_3Si, W/WN.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۸/۲۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۱۱/۴ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، تهران، ایران

(۲) استادیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، تهران، ایران

Email: sima198124@yahoo.com

مقدمه

از زمان پیدایش مدار مجتمع (IC) در حدود ۶۰ سال پیش، آلومینیوم و دی اکسید سیلیکون (SiO_2) به طور گسترده ای به عنوان مواد رسانا (اتصال دهنده) و عایق برای ساخت ریزپردازنده ها استفاده شده است. با افزایش تقاضاهای فنی، کاهش مداوم ابعاد تراشه ها و افزایش انفجاری تعداد ترانزیستورها در ریزپردازنده ها منجر به رشد به اصطلاح تاخیرهای گیت شد. بنابراین سرعت عملکرد بالاتر ریزپردازنده ها و افزایش چگالی جریان در تکنولوژی مدرن با توجه به افزایش گرمای تولید شده در آنها بسیار مهم است. با افزایش دما، رفتار اتصال دهنده ها به عنوان یک عامل مهم در تعیین سرعت و عملکرد سریعتر مدار، بسیار حائز اهمیت خواهد بود. بنابراین انتخاب ماده مناسبتر برای اتصالات درونی بسیار ضروری است [1].

برای افزایش سرعت و عملکرد ریزپردازنده ها پیشنهاد شد که از مس به جای آلومینیوم استفاده شود. چون مس دارای مقاومت الکتریکی پایینتری نسبت به آلومینیوم است (مقاومت الکتریکی مس حدود ۱/۷ پایینتر از مقاومت آلومینیوم است) [2,3]. ثابت زمانی در اکسید سیلیکون/ آلومینیوم باید به شدت پایین باشد تا سرعت قطعه الکترونیکی بالا رود. ثابت زمانی با جانشینی مس به جای آلومینیوم به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد که بهبود کارایی مدار را در پی خواهد داشت [4]. علاوه بر این، خطوط بسیار باریکتر مس می تواند همان مقدار جریانی که آلومینیوم عبور می دهد را انتقال دهد. همچنین مس دارای مقاومت مهاجرت الکتریکی بهتری نسبت به آلومینیوم است که این خواص جالب مس موجب کاهش ولتاژ عملیاتی و کارایی بهتر قطعه الکترونیکی می شود.

علی رغم همه مزایای استفاده از مس، استفاده از مس مشکلاتی نیز در پی دارد. مس چسبندگی ضعیفی با لایه های اکسیدی و اکثر مواد دی الکتریک دارد. سریعا در فلزات و مواد نیمه رسانا نفوذ می کند (حتی در دماهای پایین) و تراز های پذیرنده عمیقی را در باند ممنوعه ایجاد می‌کند. این تراز ها همانند مراکز باز ترکیب قوی عمل می‌کنند. نفوذ سریع مس در سیلیکون منجر به تخریب آن می شود. این تخریب، طول عمر حامل‌های اقلیت را در قطعه کاهش می دهد. همچنین نفوذ مس، مقاومت الکتریکی را به شدت افزایش داده و موجب شکنندگی لایه رسانا می‌شود که تخریب اتصالات الکتریکی را در پی دارد [5-8].

بنابراین برای استفاده از مس به جای آلومینیوم در اتصالات الکتریکی بین دستگاه های الکترونیکی در ریزپردازنده ها، استفاده از یک لایه نازک به عنوان لایه مانع نفوذ، ضروری به نظر می رسد. لایه مانع نفوذ در اتصالات برای جداسازی مواد به کار گرفته شده است که فعل و انفعالات آن در تماس مستقیم برای عملکرد دستگاه مضر است. در واقع نقش لایه مانع نفوذ، جلوگیری از حل شدن شیمیایی سطوح در تماس با هم یا جلوگیری و کاهش احتمال نفوذ دو فلز در یکدیگر است که با مکانیزم های متفاوتی عمل می کنند از جمله:

۱. مانع نفوذ غیرفعال
۲. مانع نفوذ فعال
۳. مانع نفوذ پرکننده
۴. مانع نفوذ با ساختار نامنظم

لایه مانع نفوذ غیرفعال، یک مانع ایده آلی است که با هیچکدام از لایه‌هایی که آنها را از هم جدا می کند، وارد واکنش نمی شود. در صورتی که لایه مانع نفوذ فعال، ممکن است با یک یا هر دو لایه‌ای که با آنها در تماس است، وارد واکنش شود. باید توجه داشت که نرخ واکنش بین این نوع مانع نفوذ و لایه ها باید بسیار آهسته باشد [9].

نفوذ از طریق مرزدانه ها علی الخصوص در دماهای بالا با سرعت بیشتری صورت می گیرد [10]. علاوه بر پرکردن مرزدانه ها در فلزات واسطه خالص با ناخالصی هایی نظیر نیتروژن، کربن و یا اکسیژن، روش دیگر برای حذف این مسیرهای نفوذ، استفاده از ماده ای با ساختار نامنظم (Amorphous) است که مرزدانه ای در آن وجود ندارد. انرژی فعالسازی برای نفوذ از طریق مرزدانه پایین است و همین امر موجب نفوذ سریع مس می شود. در واقع مرزدانه ها به عنوان مسیرهای مستقیم نفوذ مس به شمار می رود و نفوذ از طریق آنها به راحتی امکان پذیر است. جلوگیری از تبلور مجدد و شکل گیری مرزدانه ها در لایه مانع نفوذ برای جلوگیری از نفوذ مس بسیار حائز اهمیت است [11].

تفاوت بین خواص لایه های مانع نفوذ فلزات مقاوم، مرتبط به دیاگرام فازی مس– فلز است. واکنش های بین فلز- مس، دیاگرام های فازی دوتایی متفاوتی را به وجود می آورد. شکل گیری ترکیبات دوتایی فلز– مس، منجر به تولید سیلسید مس می شود [12]. از دیگر تفاوت ها، اختلاف در ضریب نفوذ

خود به خودی فلزات مقاوم و یا اختلاف در ضرایب انبساط حرارتی آنهاست. در دماهای نسبتا پایین، ضریب نفوذ خود به خودی یکی از مهمترین فاکتورها در موثر بودن لایه مانع نفوذ خواهد بود [13].

درجه حرارت عملیاتی و عمر مفید، پارامترهای اساسی برای انتخاب مواد مانع نفوذ مناسب هستند.

نوع نفوذ، دما و ساختار بلوری از مهمترین عوامل موثر بر نفوذ می باشند

یک مانع نفوذ تک بلوری بدیل عدم وجود مرز دانه ها که مسیر سریع نفوذ را برای مس فراهم می کنند، بسیار مناسب است ولی رشد بلورهای تک بلوری به دلایل اقتصادی و به لحاظ خواص مواد (پارامتر شبکه و عدم تطابق ضریب انبساط گرمایی بین مس و لایه زیرین آن)، قابل اجرا نیست.

ماده ای با ساختار نامنظم به دلیل نداشتن مرز دانه، بسیار مفید خواهد بود. جلوگیری از تبلورمجدد وشکل گیری مرزدانه ها برای جلوگیری از نفوذ مس بسیار مهم خواهد بود.

یک مانع نفوذ علاوه بر جلوگیری از نفوذ مس باید دارای خواص زیر نیز باشد :

۱. باید به لحاظ ترمودینامیک با مس ولایه های زیرین تحت شرایط استاندارد ، پایدار باقی بماند.
۲. چگالی نفوذ لایه مانع نفوذ و چگالی حجمی لایه باید نزدیک به هم باشند (بخاطر جلوگیری از هر گونه نقص (defect)، حفره ها (voides) و یا نابجایی هایی (dislocations) که می تواند قابلیت آن را به خطر اندازد (نرخ انتقال جرم از لایه های بالایی و پایینی به سمت مانع نفوذ و بر عکس باید پایین باشد).
۳. مانع نفوذ باید دارای انعطاف پذیری گرمایی و هدایت الکتریکی بالایی باشد.
۴. مقاومت لایه مانع نفوذ با مس و زیر لایه ها باید بسیار پایین باشد.
۵. مانع نفوذ باید تحت استرس های مکانیکی و الکتریکی، مقاوم عمل کند.
۶. میکرو ساختار یک مانع نفوذ به طور ایده باید در دمای اتاق، نامنظم باشد و حتی در دمای بالاتر نیز نامنظم باقی بماند (عموماً لایه های مانع نفوذ با دماهای ذوب بالاتر، دمای تبلور مجدد بالاتری دارند).

تاکنون تک لایه زیادی مانند لایه کربن نامنظم، نیکل، نیکروم، تانتالوم، هافنیوم، نیوبیوم، زیرکونیوم، روبیدیوم، وانادیوم، تنگستن و یا ترکیب های اکسید، نیترید، کربید و سولفید فلزات مثل نیترید تانتالیم، اکسید ایندیوم، نیترید تنگستن، نیترید تیتانیوم، کربید تانتالوم، سولفید مولیبدن و حتی گرافن نیز مورد ارزیابی قرار گرفته اند. از طرفی ترکیبات و چند لایه های زیادی همانند $Ta_xMn_yO_z$، Ru/MgO/Ta، TiN/Al/TiN، MoS_2 و W-Ge-N با هدف ایجاد دوام بیشتر برای بررسی به عنوان لایه مانع نفوذ توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته اند [14-24].

فلزات واسطه بعنوان لایه های مانع نفوذ به صورت گسترده مورد مطالعه و تحقیق قرار گرفته اند. کارایی فلزات واسطه با افزودن اتم های نیتروژن ، کربن، اکسیژن و یا سیلیکون بهتر می شود. ناخالصی با کمترین میزان اتمی حلالیت در جامد مورد استفاده قرار می گیرد تا از نفوذ مس جلوگیری کند. این اتم ها برای پر کردن مرزدانه ها در فلزات واسطه خالص مورد استفاده قرار می گیرند. علاوه بر آن، اضافه کردن اتم های حل شونده در شبکه اتم های حلال، با تشکیل محلول جامد، باعث افزایش استحکام آن می گردد.

دو نوع محلول جامد جانشینی و بین نشینی وجود دارد. در محلول جامد جانشینی، اندازه اتم‌های حلال و پایه تقریبا یکسان هستند به طوری که اتم های حل شونده همان مکان‌های اتم‌های حلال را اشغال می‌کنند. اگر اندازه اتم‌های حل شونده خیلی کوچکتر از اتم های حلال باشد، آنها در موقعیت‌های بین نشینی در شبکه اتم‌های حلال قرار می‌گیرند و محلول جامد بین نشین را به وجود می آورند. اتم های کربن، نیتروژن، اکسیژن، هیدروژن و بور عناصری هستند که محلول جامد بین نشین تشکیل می دهند.

نیتریدهای فلزات مقاوم به دلیل مقاومت پایین، دمای ذوب بالا، دمای تشکیل پایین تر که نشان دهنده پایداری بهتر آنهاست)، گزینه های مناسبی برای کاربرد در لایه های مانع نفوذ داشته و توانایی انسداد مسیر نفوذ مس را با پرکردن مرزدانه ها توسط نیتروژن دارند [25].

نیترید تنگستن یک کاندید مناسب برای استفاده به عنوان لایه مانع نفوذ است که بخاطر مقاومت الکتریکی پایین و قابلیت شکل گیری درغالب ساختار نامنظم بسیار مورد توجه است.

نیتروژن علاوه بر پر کردن مرزدانه ها به شکل گیری ساختار نامنظم نیترید تنگستن کمک می کند.

یوکابو (Uekubo) و همکارانش نشان داده اند که نیترید تنگستن قابلیت استفاده بعنوان یک لایه مانع نفوذ را دارا می باشد و نشان دادند که لایه ای با ضخامت هشت نانومتر قابلیت جلوگیری از نفوذ مس را تا دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۰/۵ ساعت دارد. شکست این مانع نفوذ بدلیل تبلور مجدد وشکل گیری مرزدانه ها اتفاق می افتد [26].

در این تحقیق، پایداری گرمایی لایه نامنظم تنگستن/ نیترید تنگستن به عنوان لایه مانع نفوذ مس در سیلیکون یا اکسید سیلیکون مورد مطالعه قرار داده شد. این لایه ها به دلیل مقاومت الکتریکی پایین و قابلیت شکل گیری آن در ساختار نامنظم، بسیار مورد توجه است. نیتروژن علاوه بر پرکردن مرزدانه ها به شکل گیری ساختار نامنظم نیترید تنگستن کمک می کند. علاوه براین، در این لایه دوتایی، به دلیل ناپیوستگی فرایند انباشت، مرزدانه های لایه های تنگستن و نیترید تنگستن در امتداد یکدیگر نیستند و این امر به کندتر شدن نفوذ مس کمک می کند.

ساختار، پایداری دمایی و مقاومت الکتریکی نمونه ها توسط آنالیز های پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و روش پروب چهار نقطه ای مورد بررسی قرارگرفته است.

جزییات آزمایش

در این مطالعه از زیرلایه سیلیکون تک بلوری استفاده شد. زیرلایه های تک بلوری (۱۰۰) نوع P به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از دستگاه آلتراسونیک به ترتیب درآب مقطر، اتانل و استون تمیز شده اند.

برای انباشت لایه نازک اکسید سیلیکون، زیرلایه سیلیکون به مدت یک ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در معرض عبور اکسیژن خالص قرار گرفته شد. لایه نازک اکسید سیلیکون به عنوان یک لایه نازک عایق روی سیلیکون انباشت شد تا از تأثیر مقاومت سیلیکون روی لایه های انباشت شده جلوگیری شود.

از یک منبع تغذیه جریان مستقیم برای تولید جریان الکتریکی و ولتاژ مورد نیاز برای حرارت دادن به فیلامان تنگستن استفاده شده است. دمای زیرلایه اکسید سیلیکون/سیلیکون توسط یک ترموکوپل (نوع K، نیکل – کروم) که به پایه نگه دارنده زیرلایه در تماس است تا حدود ۶۰۰ درجه سانتیگراد رسید، گاز درون محفظه انباشت ابتدا توسط پمپ مکانیکی تخلیه شد و وقتی فشار پایه درون محفظه خلأ به $۱۰^{-۶}$×۱ تور رسید، گاز نیتروژن با نرخ ثابت استاندارد ۵۰ سانتیمترمکعب در دقیقه به داخل محفظه هدایت شد تا فشار کل به $۱۰^{-۲}$×۱ تور برسد.

لایه نازک نیترید تنگستن با ضخامت تقریبی ۳۵ نانومتر روی زیرلایه اکسید سیلیکون انباشت شد. نیتروژن در اثر مجاورت با فیلامان داغ تنگستن به اتم های نیتروژن تجزیه می شود و رسوبات تنگستن (که همان ذرات ریزی هستند که به دلیل دمای بالای فیلامان از آن جدا می‌شود) طی واکنش با اتم های نیتروژن روی زیرلایه اکسید سیلیکون/ سیلیکون رسوب می کنند.

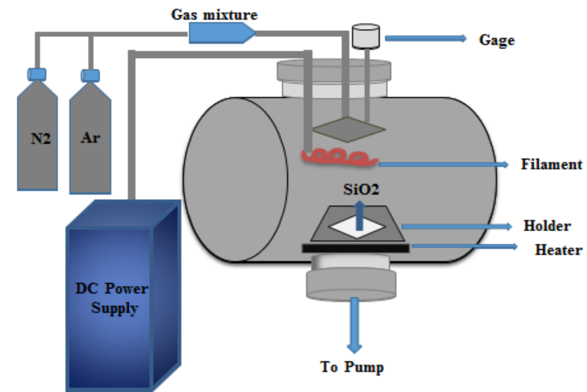
سپس بدون شکستن خلأ، شیرگاز نیتروژن بسته و شیرگاز آرگون باز و لایه نازک تنگستن به ضخامت حدود ۱۰ نانومتر روی لایه قبلی انباشت شد. پارامترها و شرایط انباشت در جدول (۱) آمده است.

پس از انباشت لایه تنگستن، یک لایه نازک مس به ضخامت حدود ۱۰۰ نانومتر با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی استوانه ای با جریان مستقیم، روی لایه های قبلی انباشت شد. فشار پایه و فشار کاری در کندوپاش مغناطیسی به ترتیب $۱۰^{-۵}$×۲ و $۱۰^{-۲}$×۲ تور تعیین شده است.

در شکل (۱) شماتیکی از دستگاه لایه نشانی به روش فیلامان داغ (HFCVD) نشان داده شده است.

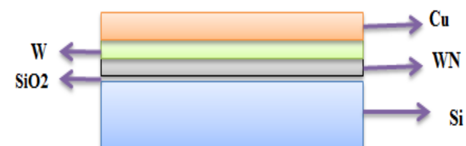
جدول ۱ پارامترها و شرایط انباشت

فشار کاری	۱ تور× $۱۰^{-۲}$
فشار پایه	$۱۰^{-۶}$× ۱ تور
دمای زیرلایه	۶۰۰ درجه سانتیگراد
زمان انباشت	۳۰۰ ثانیه
ولتاژ اعمالی به فیلامان	۱۱ ولت
جریان اعمالی به فیلامان	۵ آمپر
فاصله فیلامان تا زیر لایه	۲ سانتیمتر



شکل ۱ شماتیک دستگاه فیلامان داغ

طرحواره ای از چیدمان لایه‌های انباشت شده روی زیرلایه در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲ طرحواره انباشت لایه ها روی زیر لایه سیلیکون

تحلیل و بررسی نتایج

پراش اشعه ایکس (X-Ray-Diffraction)

پراش اشعه ایکس یک روش غیر تخریبی با چند کاربرد است که اطلاعات کاملی در مورد ترکیبات شیمیایی و ساختار بلوری مواد ارائه می‌دهد. در این تحقیق از دستگاه پراش اشعه X با منبع Cu Kα که در طول موج λ= 0.15418 نانومتر کار می کند استفاده شد.

ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مواد به مواد اولیه مورد استفاده و همچنین ریزساختار یا ساختار میکروسکوپی مواد بستگی دارد. در لایه های نازک، میکروساختار بسیار مهم است و تأثیر زیادی روی نفوذ مواد دارد.

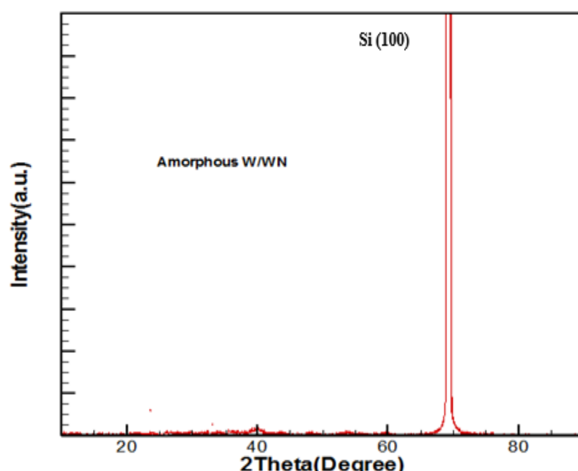
در این تحقیق، با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس، دمای شکست لایه های مانع نفوذ با ناپدید شدن پیک (۱۱۱) مس و پیدایش پیک های سیلیسید مس تعیین می شود.

مطابق شکل (۳)، تنگستن و نیترید تنگستن در ابتدا دارای ساختار نامنظم هستند و پیک با شدت قابل ملاحظه به جز پیک زیر لایه وجود ندارد. در ساختار نامنظم، مرزدانه که مسیر مستقیم برای نفوذ مس را فراهم می کند وجود ندارد و به همین دلیل نفوذ مس کندتر خواهد شد.

الگوی پراش نمونه پس از بازپخت در دماهای مختلف در شکل (۴) نشان داده شده است.

قبل از بازپخت، پیک های پراش (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) مربوط به مس در زوایای ۴۳/۳۷ ، ۵۰/۷۳ و ۷۴/۳۷ درجه مشاهده می شوند (مطابق با کارت استاندارد ۰۸۳۶-۰۴). راستای (۱۱۱) با بالاترین شدت، جهت رشد ترجیحی مس به شمار می رود. دو پیک (۲۰۰) و (۲۲۰) مس در ابتدا دارای شدت پایینی هستند و در دمای بازپخت بالاتر از شدت آنها کاسته می شود.

پس از بازپخت نمونه در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، ساختار کریستالی نمونه تقریبا بدون تغییر باقی می ماند. درحالی که شدت جهت بلوری مس (۱۱۱) درحدود دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به طور چشمگیری افزایش می یابد که نشان دهنده رشد دانه های مس حین فرایند بازپخت است. برای لایه بازپخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد، پیک (۱۱۱) مس همچنان قوی ترین پیک در لایه است ولی با افزایش دمای بازپخت ، شدت این پیک کاهش می یابد و در دمای حدود ۸۰۰ درجه سانتیگراد کاملا ناپدید می شود. پیک (۲۲۰) مس فقط تا دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد وجود داشته است و در ۶۰۰ درجه سانتیگراد کاملا ناپدید شده است. تا دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد، هیچ واکنشی بین مس و سیلیکون مبنی بر تشکیل سیلیسید مس مشاهده نمی شود.



شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس لایه WN/W قبل از بازپخت

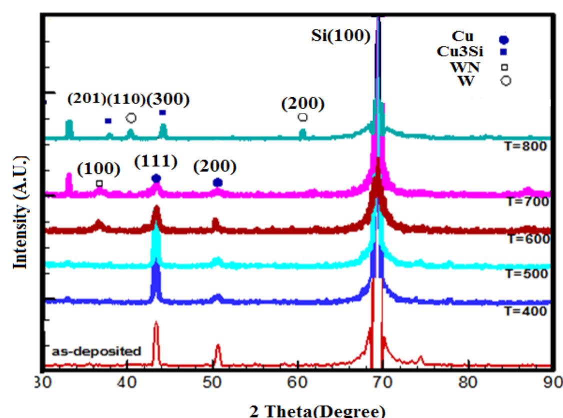
با افزایش دمای بازپخت تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد، پیک ضعیف (۱۰۰) نیترید تنگستن بوجود می آید.

نقش پراش اشعه ایکس نشان می دهد که در ۸۰۰ درجه سانتیگراد، پیک (۱۱۱) مس کاملا ناپدید می شود. در حالی که دو پیک جدید تنگستن در جهت های بلوری (۲۰۰) و (۱۱۰) (مطابق با کارت استاندارد ۰۸۰۶-۰۴) و پیک های سیلیسید مس مربوط به صفحات بلوری (۳۰۰) و (۲۰۱) مشاهده می شوند (مطابق با کارت استاندارد ۵۱-۰۹۱۶).

لایه های تنگستن و نیترید تنگستن که در ابتدا ساختار نامنظم داشتند، در دمای حدود ۶۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد، در دو ساختار بلوری (α-w) و (δ-WN) دیده می شود.

براساس نتایج بدست آمده، دمای شکست لایه مانع نفوذ نامنظم تنگستن/ نیترید تنگستن حدود ۸۰۰ درجه سانتیگراد است. به نظر می‌رسد پایداری دمایی این لایه مانع نفوذ، احتمالا به دلیل نفوذ مولکول های کوچک نیتروژن به درون مرزدانه های لایه تنگستن است [27]. عملکرد لایه نامنظم نیتریدتنگستن/ تنگستن به دلیل نداشتن مرزدانه بسیار مورد توجه است. زیرا با حذف مرزدانه، یکی از مهمترین دلایل تنش باقی مانده از بین می رود [28]. دلیل اصلی شکست لایه نامنظم تنگستن/ نیترید تنگستن به دلیل بلوری شدن این لایه در حدود ۶۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد است.

آنتالپی انحلال مس در تنگستن حدود ۸۰ کیلو ژول/ مول است [29] و اتم های مس حتی در دماهای بالا هم نمی توانند با تنگستن واکنش دهند. در هیچکدام از نمونه های باریپخت شده، پیک سیلیسید تنگستن وجود ندارد. بنابراین تنگستن/ نیترید تنگستن تا حدود ۸۰۰ درجه سانتیگراد به عنوان یک لایه مانع نفوذ، پایدار باقی می ماند.



شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس لایه Si/ SiO_2/WN/ W / Cu پس از بازپخت در دماهای متفاوت

میکروسکوپ الکترونی روبشی (Selected Electron Microscope)

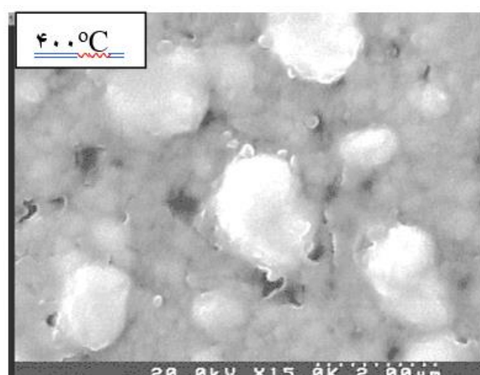
میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از مناسب‌ترین وسایل برای آزمایش و آنالیز مورفولوژی نانو ساختارها و شناسایی ترکیبات شیمیائی آنهاست. تغییرات مورفولوژی سطح نمونه ها برای تحلیل بیشتر پایداری دمایی آن ها در دماهای متفاوت از طریق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میسر می شود که در شکل (۵) نشان داده شده است. میکروساختار یک لایه نازک نقش مهمی در توضیح تغییرات شیمیایی و فیزیکی آن در اثر گرمادهی ایفاء می کند. لایه قبل از بازپخت، سطحی پیوسته دارد و نقصی در سطح آن دیده نمی شود. چسبندگی لایه مس به سطح زیرین آن بستگی دارد. مس روی زیرلایه های اکسیدی و نیتریدی، به راحتی انباشت می‌شود و هسته‌های بزرگی را ایجاد می‌کند. اما مس روی سطوح فلزی، چسبندگی خوبی دارد و به صورت یک لایه پیوسته رشد می کند [13].

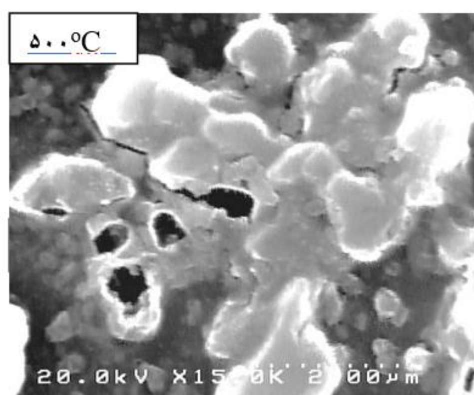
در بازپخت در۴۰۰ درجه سانتیگراد، پیوستگی مورفولوژی سطح حفظ می شود و جاهای خالی در برخی نقاط دیده می شود. دمای تبلور مجدد مس۴۰۰-۵۰۰ درجه سانتیگراد است. دانه های مس در حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد رشد می کند و در نتیجه انبوهه هایی در سطح لایه به وجود می آید. تعداد زیادی دانه جدا از هم روی سطح مشاهده می شود که رشد این دانه ها منجر به افزایش زبری سطح شده است. از طرفی منفذها و ترک های ریزی روی سطح لایه دیده می شود که این منفذها در واقع مکانی برای واکنش بین سطوح به شمار می روند و همانند مسیری برای نفوذ درون فلزات عمل می کنند [30].

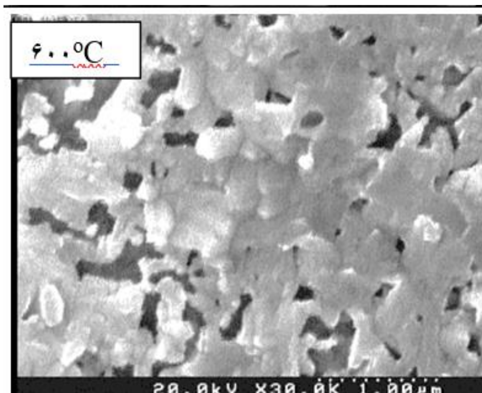
در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد، لایه مس روی سطح پوسته می شود. شکستگی و ترک در سطح لایه مس به دلیل استرس گرمایی در بین سطوح مانع نفوذ/ مس و یا حجم لایه هاست. به دلیل تنش، انرژی کشسانی در لایه ذخیره می شود. وقتی که این انرژی ذخیره شده از انرژی چسبندگی بیشتر باشد، لایه انباشت شده روی سطح، کنده شده و پوسته پوسته می شود. نواحی تیره رنگ مرتبط به مناطقی است که اتم های مس روی سطح تقلیل یافته است [31,32].

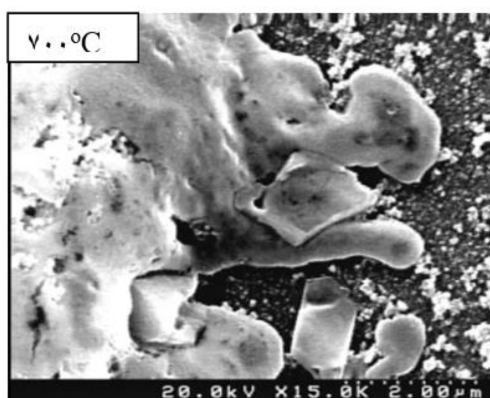
در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد، سطح لایه مس در برخی مناطق حالت متخلل و پفکی شکل پیدا کرده است. چسبندگی مس به سطح زیرین کاهش می یابد و در برخی نقاط، لایه مس

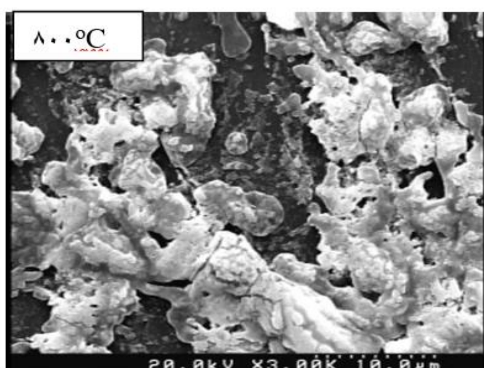
کاملا از سطح جدا شده است. نواحی تیره رنگ، نشان دهنده مناطق عاری از مس است.







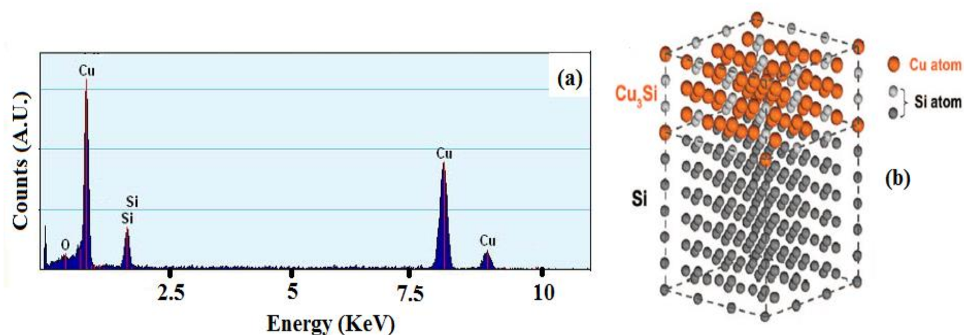




شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های بازپخت شده در دماهای متفاوت

در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، میزان زبری سطح افزایش یافته و میزان تخریب در سطح لایه زیاد است. سطح لایه شبیه گدازه های مذاب است و لایه مس متخلخل به نظر می رسد و از زیرلایه جدا شده است. نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، بیانگر پایداری لایه تنگستن/ نیترید تنگستن تا حدود ۸۰۰ درجه است و قابلیت خوبی به عنوان لایه مانع نفوذ مس دارد.

در شکل (۶)، نمودار ایدکس مربوط به تشکیل سیلیسید مس نشان داده شده است.



شکل ۶ (a) نمودار ایدکس پس از بازپخت در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، (b) شمایی از ساختار سیلیسید مس

مقاومت الکتریکی

پروب چهارنقطه‌ای روشی برای اندازه‌گیری مقاومت صفحه در لایه‌های نازک به شمار می رود.

مقاومت الکتریکی ρ از ضرب مقاومت صفحه ای در ضخامت فیلم مطابق رابطه زیر بدست می آید:

$$\rho = R_s T$$

که ρ مقاومت است بر اساس (Ω.cm) و T ضخامت فیلم بر حسب نانومتر است.

پارامتر های مختلفی روی رفتار الکتریکی لایه های نازک تاثیر می گذارند از قبیل: دمای لایه نشانی، استوکیومتری فیلم [33]، ساختار فازی [34]، اندازه دانه [35]، زبری سطح، ضخامت، تکنیک لایه نشانی [36] و ترکیب کامپوزیت [37].

بر طبق فرمول ماتینسون (Mattiesson)، مقاومت الکتریکی در فلزات و فیلم های فلزی براساس پراکندگی الکترون از مرزدانه ها، نقص ها، ناخالصی ها و پراکندگی سطح در فیلم های نازک است [38].

از آنجایی که وجود لایه مانع نفوذ، مقاومت بین اتصالات را افزایش می دهد، بنابراین تلاش بر این است که لایه مانع نفوذ تا حد امکان دارای ضخامت کم و پایداری دمایی بالا باشد.

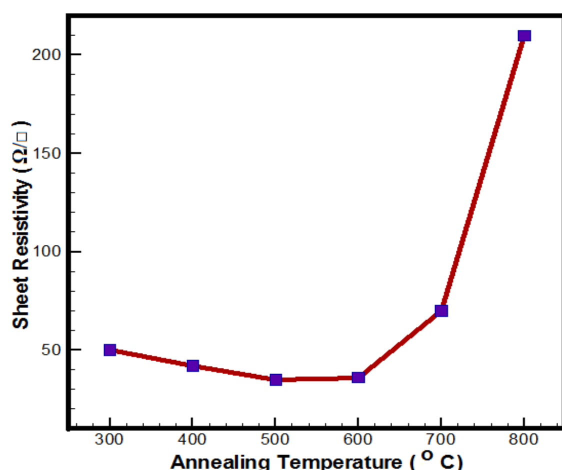
عوامل زیادی در پایین بودن مقاومت الکتریکی نیتریدهای فلزات واسطه نقش دارند از قبیل: نسبت فلزی بالاتر، درجه بلوری بالاتر لایه و تخلخل کمتر [29].

تغییرات مقاومت الکتریکی به عنوان تابعی از دمای بازپخت در جدول (۳) داده شده است که با روش پراب چهار نقطه‌ای (Four Point Probe) بدست آمده است (شکل ۷). قبل از بازپخت لایه دارای مقاومت حدود ۶۴ اهم بر سانتیمترمربع است. در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، مقاومت الکتریکی کاهش پیدا می کند. کاهش مقاومت الکتریکی اساسا بدلیل تبلور مجدد ذرات مس و حذف نقص های ریز در لایه است [14]. روند کاهش مقاومت الکتریکی ادامه پیدا می کند و در ۵۰۰ درجه سانتیگراد به پایین‌ترین مقدار می‌رسد (۴۲ اهم بر سانتیمترمربع) که مرتبط با افزایش میزان بلوری شدن لایه و بزرگتر شدن سایز دانه ها در این دما است. مقاومت الکتریکی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به دلیل تقلیل مس از روی سطح، کمی افزایش می یابد ولی در ۷۰۰ درجه سانتیگراد، با جدا شدن مس از روی نمونه و پوسته پوسته شدن لایه مس، مقاومت الکتریکی افزایش قابل ملاحظه ای دارد.

در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، مقاومت الکتریکی به طور ناگهانی افزایش می یابد. این افزایش ناگهانی مقاومت الکتریکی، به دلیل نفوذ مس به درون سیلیکون یا اکسید سیلیکون و تشکیل ماده عایق سیلیسید مس است که نتایج پراش اشعه ایکس، ایدکس و مقاومت الکتریکی با یکدیگر در سازگار هستند.

جدول ۳ تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه ها در بازپخت با دماهای مختلف

مقاومت الکتریکی (اهم بر سانتیمترمربع)	دمای بازپخت (درجه سانتیگراد)
۴۶	۴۰۰
۴۲	۵۰۰
۴۳	۶۰۰
۶۸	۷۰۰
۲۱۲	۸۰۰



شکل ۷ تغییرات مقاومت الکتریکی با دما

نتیجه گیری

اتصالات مسی به یک مانع برای جلوگیری از نفوذ مس از طریق دی الکتریک و در نهایت به منطقه فعال دارند. لایه دوتایی مقاومت الکتریکی پایین دارد و برای جلوگیری از نفوذ مس در سیلیکون یا اکسید سیلیکون در مدارهای مجتمع استفاده فراوان دارد.

در این مطالعه، پایداری گرمایی لایه نامنظم تنگستن/ نیترید تنگستن به عنوان لایه مانع نفوذ مس در سیلیکون بررسی شد. برطبق نتایج پراش اشعه ایکس، لایه مانع نفوذ نیترید تنگستن/ تنگستن تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد پایدار است و در دمای بالاتر با شکست مواجه می شود که به دلیل بلوری شدن ساختار این لایه دوتایی مانع نفوذ است. بلوری شدن لایه مانع نفوذ با ساختار منظم، مرزدانه ها را به وجود می آورد که مستقیم ترین مسیر نفوذ را فراهم می‌سازد. نتیجه ایدکس هم در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، تشکیل فاز سیلیسید مس را تایید می کند. در اندازه گیری مقاومت نمونه ها با تشکیل فاز عایق سیلیسید مس در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، مقاومت الکتریکی نمونه بطور ناگهانی افزایش یافته است.

سپاسگزاری

از کلیه اپراتورهای آزمایشگاه که در آن آنالیز و تحلیل داده ها کمک کرده اند قدردانی می شود.

واژه نامه

ریزپردازنده ها	Microprocessors
مانع نفوذ	Diffusion barrier
مرزدانه ها	Grain boundaries
نقص	Defect
حفره ها	Voides
نابه جایی ها	Dislocations
لایه نشانی به روش فیلامان داغ	HFCVD

مراجع

[1] G. Beyer, A. Satta, J. Schuhmacher, K. Maex, W. Besling, O. Kilpela, H. Sprey, and G. Tempel, “Development of sub-10-nm atomic layer deposition barriers for Cu/low-k interconnects”, Microelectronic Engineering, vol. 64, no.1-4, pp. 233-245, 2002. https://doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00795-5

[2] Z. Li, Y. Tian, C. Teng, C. Teng, and H. Cao, “Recent Advances in Barrier Layer of Cu Interconnects”, Materials, vol. 13, no. 21, pp. 5049, 2020. https://doi.org/10.3390%2Fma13215049

[3] S. P. Murarka, and S. W.Hymes, “Copper metallization for ULSL and beyond”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 20, no. 2, pp. 87-124, 1995. https://doi.org/10.1080/10408439508243732

[4] A. E. Kaloyeros, and E. Eisenbraun, “Ultrathin Diffusion Barriers/Liners for Gigascale Copper Metallization”, *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, pp. 363-385, 2000. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.363

[5] S. Armini, and P. M. Vereecken, “Impact of Terminal Effect on Cu Plating: Theory and Experimental Evidence”, *ECS Trans*, vol. 25, no. 27, pp. 185, 2010. DOI:10.1149/1.3318517

[6] J. S. Fang, T. P. Hsu, and G. S. Chen, “Crystallization and failure behavior of Ta-TM (TM=Fe, Co) nanostructured/amorphous diffusion barriers for copper metallization”, *Journal of Electronic Materials*, vol. 35, no.1, pp. 15-21, 2006. https://doi.org/10.1007/s11664-006-0178-x

[7] J. W. Choi, O. L. Guan, Y. J. Mao, H. B. M. Yusoff, J. L. Xie, C. C. Lan, W. L. Loh, B. L. Lau, L. L. H. Hong, L. G. Kian, and R. Murthy, “TSV Cu Filling Failure Modes and Mechanisms Causing the Failures”, IEEE Trans. Comp. Pack. Man. vol. 4, no. 4, pp. 581–587, 2014. https://doi.org/10.1109/TCPMT.2014.2298031

[8] K. Motoyama, O. V. D. Straten, J. Maniscalco, and M. He, “PVD Cu Reflow Seed Process Optimization for Defect Reduction in Nanoscale Cu/Low-k Dual Damascene Interconnects”, J. Electrochem. Soc. vol. 160, no. 12, 2013.

[9] J. P. Jacquemin, E. Labonne, C. Yalicheff, E. Royet, P. Vannier, R. Delsol, and P. Normandon, “TaN/Ta bilayer

barrier characteristics and integration for 90 and 65 nm nodes", *Microelectronic Engineering*, vol. 82, no.3-4, pp. 613-617, 2005. https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.07.065

[10] K. Dittmar, H. J. Engelmann, M. E. Peikert, Wieser, and J. V. Borany, "Investigation of ultrathin tantalum based diffusion barrier films using AES and TEM", *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 1, pp. 185-188, 2005.

[11] D. J. Kim, Y. B. Jung, M. B. Lee, Y. H. Lee, and J. H. Lee, "Applicability of ALE TiN films as Cu/Si diffusion barriers", *Thin Solid Film*, vol. 372, no.1-2, pp. 276-283, 2000. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01049-X

[12] A. Paranjpe, R. Bubber, L. Velo, G. Shang, S. Gopinath, J. Dalton, M. Moslehi, "CVD TaN barrier for copper metallization and DRAM bottom electrode", *IEEE International Interconnect Technology Conference proceedings*, pp. 119-121, 1999. https://doi.org/10.1109/IITC.1999.787096

[13] R. Panwar, and A. Dhingra, "STUDY OF THERMAL STABILITY BEHAVIOR OF MON & WN THIN FILMS IN ULSI", *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, pp. 55-64, 2011.

[14] Ch. Kuo, Y. Chang, T. Huang, Ya, I. Ch. Ni, M.H. Chen, and Ch. I. Wu, "MoS2 as an Effective Cu Diffusion Barrier with a Back-End Compatible Process", ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 15, no. 40, pp. 47845–47854, 2023. https://doi.org/10.1021/acsami.3c12267

[15] V. T. Laurila, K. Zeng, J. Molarius, T. Riekkinen, I. Suni, and J. K. Kivilahti, "Tantalum Carbide and Nitride Diffusion Barriers for Cu Metallisation", *Microelectronics Engineering*, vol. 60, no. 1-2, pp. 71-80, 2001. https://doi.org/10.1016/S0167-9317(01)00582-2

[16] Y. Ezer, J. Haérkoénen, S. Arpiainen, V. Sokolov, P. Kuivalainen, J. Saarilahti, and J. Kaitila, "Diffusion Barrier Performance of thin Cr Films in the Cu/Cr/Si Structure", *Physica Scripta*, vol. 1999, no. T79, pp. 228-231, 1999.

[17] Y. Zhao, G. Lu, "First-principles simulations of copper diffusion in tantalum and tantalum nitride", Physics Review B, vol. 79, no. 21, 2009. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.214104

[18] J. S. An, Y. Kwon, J. S. Oh, Ch. Choi, H. Kim, M. Lee, S. Pae, and Ch. W. Yang, "Characteristics of an Amorphous Carbon Layer as a Diffusion Barrier for an Advanced Copper Interconnect", ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 12, no. 2, pp. 3104-3113, 2019. https://doi.org/10.1021/acsami.9b15562

[19] Y. H. Shin, and Y. Shimogaki, "Diffusion barrier property of TiN and TiN/ Al/TiN films deposited with FMCVD for Cu interconnection in ULSI", *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 5, no. 4, pp. 399-405, 2004. *https://doi.org/10.1016/j.stam.2004.02.001*

[20] Sh. H. Hsieh, W. J. Chen, and Ch.M. Chien, "Structural Stability of Diffusion Barriers in Cu/Ru/MgO/Ta/Si", *Nanomaterials*, vol. 5, no. 4, pp. 1840-1852, 2015. https://doi.org/10.3390/nano5041840

[21] Ch. L. Lo, M. Catalano, K. K. H. Smithe, L. Wang, Sh. Zhang, E. Pop, M.J. Kim, and Zh. Chen, "Studies of two-dimensional h-BN and MoS_2 for potential diffusion barrier application in copper interconnect technology", npj 2D Materials and Applications, vol. 1, no. 42, 2017. https://doi.org/10.1038/s41699-017-0044-0

[22] L. Li, X. Chen, C. H. Wang, J. Cao, S. Lee, A. Tang, C. Ahn, S. S. Roy, M. S. Arnold, and H. S. P. Wong, "Vertical and lateral copper transport through graphene layers", *ACS Nano*, vol. 9, no. 8, pp. 8361–8367, 2015. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03038

[23] B. S. An, Y. Kwon, S. J. Oh, M. Lee, S. Pae, and C. H. W. Yang, "Amorphous TaxMnyOz Layer as a Difusion Barrier for Advanced Copper Interconnects", *Scientific Reports*, vol. 27, no. 9, pp. 20132, 2019.

https://doi.org/10.1038/s41598-019-56796-y

[24] J. H. Bong, S. J. Yoon, A.Yoon, W. S. Hwang, and B. J. Cho, "Ultrathin graphene and graphene oxide layers as a diffusion barrier for advanced Cu metallization", *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 6, 2015. https://doi.org/10.1063/1.4908559

[25] M. Wittmer, "Effect of Cu on the Kinetics and Microstructure of Al_3Ti Formation", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 132, pp. 1450, 1985. https://doi.org/10.1149/1.2114142

[26] R. Cheung, J. Klein, K. Tsubouchi, M. Murakami, N. Kobayashi, Materials Research Society, Bahman 12, 1378 AP - Technology & Engineering - 765 pages.

[27] Y. G. Shen, Y. W. Mai, D. R. McKenzie, Q. C. Zhang, W. D. McFall, and W. E. McBride, "Composition, residual stress, and structural properties of thin tungsten nitride films deposited by reactive magnetron sputtering", Journal of Applied Physics, vol. 88, pp. 1380-1388, 2000. https://doi.org/10.1063/1.373827

[28] W. Qingxiang, L. Shuhua, W. Xianhui, and F. Zhikang, "Diffusion barrier performance of amorphous W–Ti–N films in Cu metallization", Vacuum, vol. 84, no. 11, pp. 1270-1274, 2010. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.02.002

[29] Frank R. Boer, "Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys", North-Holland, Amsterdam, 1988.

[30] S. Wang, S. Suthar, C. Hoeflich, and B. J. Burrow, "Diffusion barrier properties of TiW between Si and Cu", *Journal of Applied Physics*, Vol. 73, pp. 2301–2320, 1993. https://doi.org/10.1063/1.353135

[31] Von *L. E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides. Academic Press, New York–London 1971.*

[32] M. Moriyama, T. Kawazoe, M. T. Anaka, and M. Murakami, "Correlation between microstructure and barrier properties of TiN thin films used Cu interconnects", Thin Solid Films, vol. 416, no. 1-2, pp. 136-144, 2002. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00602-8

[33] W. Schlemminger, and D. Stark, "The influence of deposition temperature on the electrical resistance of thin Cu films", Surface Science, vol. 189-190, pp. 1103-1110, 1987. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80556-3

[34] P. J. Sadashivaiah, T. Sankarappa, T. Sujatha, M. Santoshkumar, R. Rawat, P. Sarvanan, and A.K. Bhatnagar, "Structural, magnetic and electrical properties of Fe/Cu/Fe films", Vacuum, vol. 85, no. 3, pp. 466-473, 2010. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.08.024

[35] D. Chaverri, S. Alejandro, and V. Castano, "Grain size and electrical resistivity measurements on aluminum polycrystalline thin films", Materials Letters, vol. 12, no. 5, pp. 344-348, 1991. https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90114-L

[36] W. T. Tseng, Y. L. Wang, and J. Niu, "Microstructure-related resistivity change after chemical-mechanical polish of Al and W thin films", *Thin Solid Films*, vol. 370, no. 1-2, pp. 96-100, 2000. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00941-X

[37] M. Wen, Q. N. Meng, W. X. Yu, W. T. Zheng, S. X. Mao, and M. J. Hua, "Growth, stress and hardness of reactively sputtered tungsten nitride thin films", *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, no. 7, pp. 1953-1961, 2010. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.082

[38] O. M. Artamonov, S. N. Samarin, and J. F. Williams, "Electron screening and electron–electron scattering

mechanisms”, journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 191, pp. 79-85, 2013. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.11.005